

## ポリエチレン架橋反応へのエキシマレーザーの応用 2 — 照射温度ならびに架橋剤の効果について —

目 不二雄\*・上田正紘\*・田中英樹\*・吉村公彦\*

### An Application of Excimer Laser for the Crosslinking of Polyethylene — On the Effect of Irradiation Temperature and Crosslinking Agent —

Fujio SAKAN\*, Masahiro UEDA\*, Hideki TANAKA\* and Kimihiko YOSHIMURA\*

In order to obtain high crosslinking rate, polyethylene has been irradiated with an excimer laser. The effect of irradiation temperature and concentration of crosslinking agent, triallyl cyanurate (TAC) on the crosslinking rate has mainly been studied as well as that of laser wavelength and concentration of photoinitiator, 4-chlorobenzophenone (CBP).

A KrF excimer laser light is employed at an irradiation dose of about 450 J/g (sample weight). The irradiation temperature is varied from room temperature to 170 °C, and the concentrations of additives were changed from 0.01 to 1.0 % (CBP) and 0.01 to 2.0 % (TAC).

The CBP concentration of 0.1 % and the TAC concentration of 1.0 % and the irradiation temperature 150–170 °C, just above the melting point of polyethylene, are found to be the optimum condition for high crosslinking rate. Almost twice the overall gel content was observed as compared with the previous result.

Key Words: Excimer laser, Crosslinking reaction, Polyethylene

#### 1. はじめに

エキシマレーザーは紫外線領域に発振波長をもつため化学の種々の分野で有効に利用されている<sup>1,2)</sup>。我々はすでに、光反応開始剤を含むポリエチレンに室温でKrFエキシマレーザーを照射すると、ポリエチレンの表面ばかりでなく内部までかなりの程度の架橋反応が起きることを報告した<sup>3)</sup>。

ポリエチレンは安価であり、特にガスの透過

性や電気絶縁性が高いため有用な高分子素材として使用されているが、耐熱性が劣るためその応用分野に限界があった。耐熱性はポリエチレン鎖間の架橋反応によって改善できる。架橋率が50 %程度になると耐熱温度は約20度上がるので、その応用分野を大きく広げることができる。

すでに、電子線照射によるポリエチレンの架橋が実用化されており<sup>4)</sup>、また紫外線ランプの照射によるポリエチレン架橋反応の基礎的な研

\*福井大学教育学部 (〒910 福井市文京3-9-1)

\* Faculty of Education, Fukui University (3-9-1 Bunkyo, Fukui-shi, Fukui 910)

究も行われている<sup>5)</sup>。エキシマレーザーは電子線照射装置に比べて設備コストが安価であり、また紫外線ランプ照射に比べて強度を含めた照射条件が制御し易いと考えられるが、これまでエキシマレーザーによるポリエチレンの架橋の研究は全く試みられていない。そこで、我々はエキシマレーザーによるポリエチレン架橋反応の実用化をめざした基礎的な実験を行ってきた<sup>3)</sup>。

前報では、光反応開始剤のみを含んだポリエチレンを室温照射するだけでも30～35%の架橋率を達成できることを報告したが、本論文では、架橋率をさらに上げるために照射温度や新たな架橋剤添加の影響を実験的に調べたので、その結果を報告する。

## 2. 実験方法

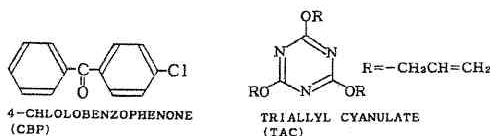
レーザー照射によるポリエチレンの架橋促進において、架橋率は(1)照射光の波長、照射強度および全照射量と、(2)照射温度、照射雰囲気等の照射条件、および(3)ポリエチレンへの混入添加剤の種類と、その添加濃度等の物性条件に依存する<sup>5)</sup>。(1)および(3)の条件に関しての実験結果は前報で報告したので<sup>3)</sup>、ここでは主として(2)の照射温度の影響を調べる。実用化を考えた場合、架橋率をさらに上げるには(2)の条件がとくに有効であると思われる。

### 2.1 実験材料

ポリエチレン試料には、一定濃度の光反応開始剤、または一定濃度の光反応開始剤と架橋剤の両者を含んだ幅15 mm、厚さ1.2 mmあるいは1.8 mmのリボン状に成形したものをを用いた。通常の照射には厚さ1.2 mmの試料を用いたが、照射試料をマイクロトームでスライスする実験では厚さ1.8 mmの試料を用いた。

前報でベンゾフェノン(BP)や4-クロロベンゾフェノン(CBP)が光反応開始剤として有効であることを報告したが<sup>3)</sup>、ポリエチレンを融点付近まで昇温して照射することを考慮して、本実験ではより沸点の高い、より不揮発性の4-クロ

ロベンゾフェノン(CBP)を開始剤に選んだ。架橋剤としては、その有効性が報告されている<sup>5)</sup>トリアリルシアヌレート(TAC)を用いた。これらの添加剤の構造式を以下に示す。また本実験では、開始剤の濃度は0.01, 0.1, 1.0%(重量%)とし、架橋剤の濃度は0.01, 0.1, 1.0, 2.0%とした。



CBP, TACの構造式

前報で報告したシリンダー状のかくはん装置を用い、一定量の粉末ポリエチレンを融点(～150℃)以上の温度でかくはんして添加剤と均一に混合した。かくはん装置の一端にあるノズルから押し出されてくるリボン状のポリエチレン試料を熱いうちに必要な厚さに成形した。

### 2.2 照射条件

試料の紫外域吸収スペクトルをFig. 1に示す。

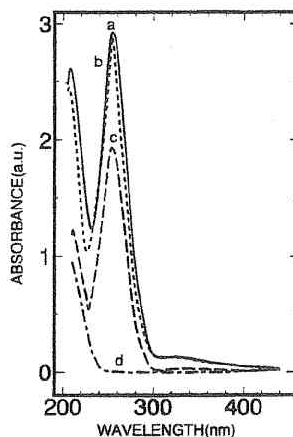


Fig. 1 Absorption spectra of polyethylene samples and additives. (a) Polyethylene sheet with a thickness of 0.35mm containing 0.1% CBP and 1.0% TAC, (b) Polyethylene sheet with a thickness of 0.30mm containing 0.1% CBP, (c) CBP in iso-octane with a concentration of  $9.2 \times 10^{-5}$  mol/l, (d) TAC in iso-octane with a concentration of  $3.2 \times 10^{-4}$  mol/l.

図中(a)は開始剤CBP(0.1 %)と架橋剤TAC(1.0 %)を含んだポリエチレンシートの、(b)はCBP(0.1 %)のみを含んだポリエチレンシートの、また、(c)および(d)は、それぞれCBPあるいはTACのみのスペクトルである。このスペクトルから、本実験では最も効率よく架橋反応が起きると考えられる波長249 nmのKrFエキシマレーザーを用いることにした。

試料の照射はFig. 2に示す装置で行った。試料の温度は移動用のレール上にセットしたホットプレートで制御される。照射温度は110 °C, 130 °C, 150 °C, 170 °Cとし、これらの温度での照射結果と室温での照射結果とを比較した。

レーザーのパルス出力は300 mJ/pulse, その繰り返しは15 Hzとした。レーザーのビーム断面は約10 mm×20 mmとしたので、試料表面の照射密度は150 mJ/cm<sup>2</sup>である。試料温度が常温の場合はレーザーエネルギーの80 %以上が試料の表面近く(～0.1 mm)で吸収されるので<sup>3)</sup>、本実験では架橋度を上げるためリボン状の試料の両面から照射した。なお、照射量はそれぞれの面で225 J/gとし、合計照射量を約450 J/gとした。照射試料をマイクロームでスライスし、試料表面から内部への架橋度を調べる実験のときだけは片面照射を行った。この場合、両面照射と全照射量を一定にするため片面の照射量を約450 J/gとした。なお、全照射量を大きくすると架橋度が増加する傾向にあるが、パルス繰り返しを15 Hz以上にすると試料の照射面での熱変形

がみられたので、実用面から全照射量を450 J/g以上にはしなかった。

### 2.3 架橋度(ゲル量)の測定<sup>3)</sup>

前報では、主として、架橋反応が生じると溶融ポリエチレンの粘度が増加することを利用したMFR法(Melt Flow Rate Method)で架橋度を測定したが、この方法では架橋度が35 %を越えると試料の粘度が急激に増加するため、正確な架橋度が測定できなくなる。このため、本研究では架橋反応の生成物そのものである試料中のゲル量を直接秤量する方法を用いた。

ポリエチレンは熱トルエンや熱キシレンに溶解するが、架橋が進むと分枝構造をもち、分子量の大きいポリマーになるため、これらの溶媒に溶けなくなる。したがって、レーザー光を照射したポリエチレン試料をこれらの熱溶媒で連続抽出し、その残渣(ゲル量)を秤量すると直接架橋度が測定できる。すなわち、グラスウール製円筒ろしに照射サンプルを入れ、ソクスレー連続抽出装置を用いて熱トルエンで20時間抽出し、抽出残渣(ゲル量)を秤量した<sup>3)</sup>。

## 3. 実験結果

光反応開始剤CBP濃度を変えたときの照射温度と架橋度を示すゲル量との関係をFig. 3に示す。縦軸のゲル量は全照射量を450 J/gとして、厚さ1.2 mmの試料の両面から照射した時の値である。これらの結果から、試料の総架橋度を上げるための条件は、開始剤の最適濃度が0.1 %であり、照射温度はポリエチレンの融点(～150 °C)より若干高い150-170 °Cであることがわかる。この条件でCBPだけを含む試料に照射すると、室温における架橋度の約2倍の架橋度となり、約50 %のゲル量が得られる。

添加剤を含まないポリエチレンフィルム(厚さ: 1.4 mm)の場合、KrFエキシマレーザー光の透過率は常温では約50 %, 130 °C付近で約80 %である。すなわち、Fig. 3の結果は、ポリエチレンが融点付近になるとレーザー光に対してほとんど透明になり、レーザー光がサンプルの

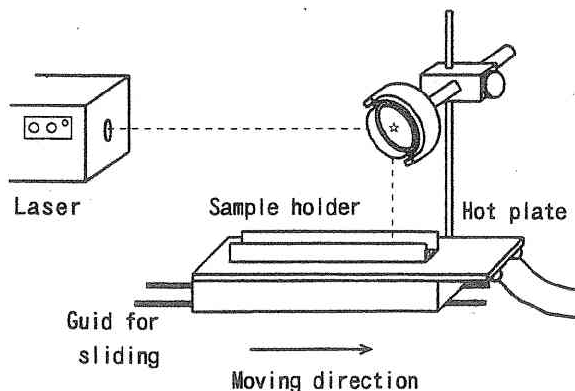


Fig. 2 Setup of sample heater.

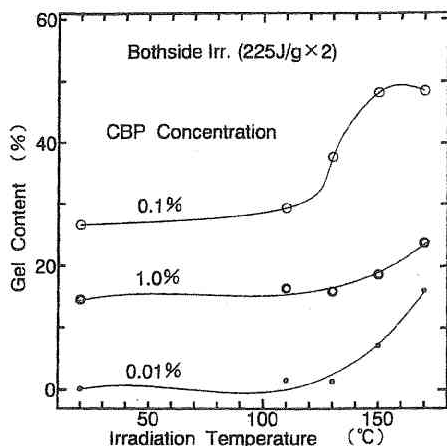


Fig. 3 Effect of irradiation temperature on crosslinking.

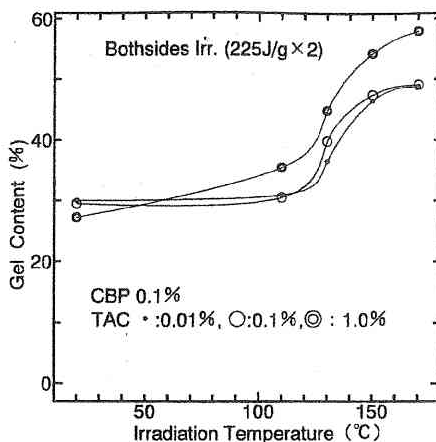


Fig. 5 Effect of irradiation temperature on crosslinking.

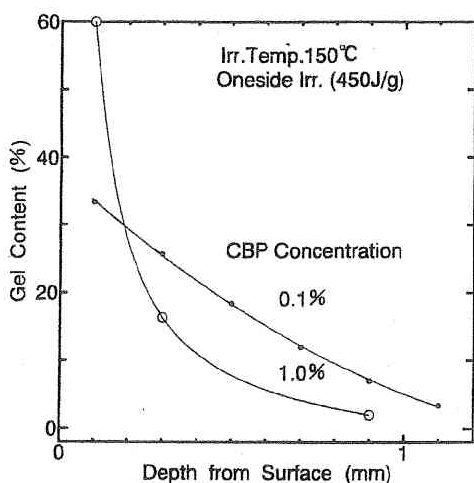


Fig. 4 Crosslinking as a function of sample depth.

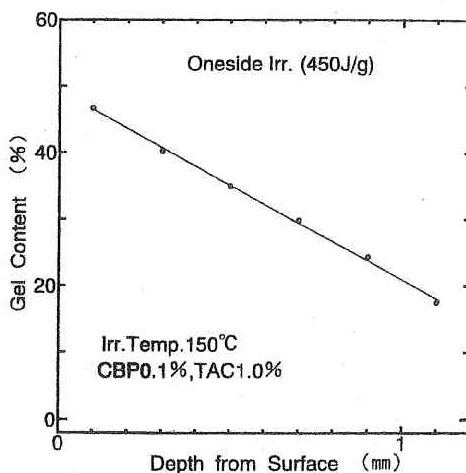


Fig. 6 Crosslinking as a function of sample depth.

表面から内部まで透過して全領域で架橋反応に寄与するため、架橋反応に参加するポリエチレン鎖ラジカルが移動しやすくなって架橋反応が促進されるためであると考えられる<sup>5)</sup>。

試料に照射されたレーザー光は一部試料表面で反射され、残りが試料に吸収される。レーザー光が試料表面でほとんど吸収される場合は表面だけの架橋となり、一部分吸収される場合は、残りは熱エネルギーへの変換を伴いながら内部まで透過し、試料内部も架橋反応を受けることになる。マイクロトームを用いて、照射試料を表

面から0.1 mmの厚さにスライスし、各切片毎のゲル量を測定して架橋反応量を求めた。照射時の試料温度150 °Cにおける結果をFig. 4に示す。縦軸に各切片のゲル量を示し、横軸は試料表面からの深さ(mm)を示した。これらの結果は、照射量を450 J/gとし、1.8 mmの厚さの試料を片面だけ照射した値である。開始剤濃度0.1 %では試料内部でも架橋反応がおこり、架橋度は表面からの深さに対してほぼ直線的に減少していることが分かる。これに反して、開始剤の濃度が高い(1.0 %)ときは、架橋反応は試

料の深さ約0.3 mm以内の表面だけで起きていることがわかる。特に0.1 mm以内の表面切片が60 %を越える架橋度を示した点が注目される。開始剤濃度が低い(0.01 %)ときは照射温度150 °Cでも総ゲル量が10 %にも満たなかったので試料をスライスする実験は行わなかった。

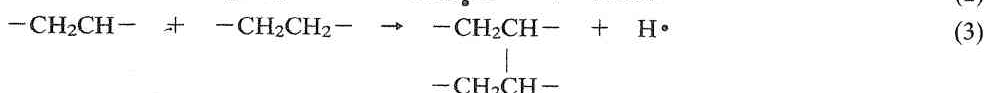
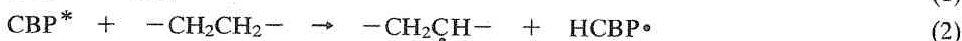
以上の結果から、開始剤濃度によって試料の照射表面からの深さに対する架橋度をコントロール出来ることがわかる。この結果は実用面から考えると興味ある知見である。すなわち、高い開始剤濃度(1.0 %)はポリエチレンの表面架橋に適している。通常、ポリエチレンシートの表面強度を増すためにラミネート加工を行なうが、表面架橋で高い表面強度が得られるので、場合によってはこのラミネート加工が省略出来る。開始剤濃度0.1 %では両面照射時の総ゲル量も多く試料内部も架橋反応を受けるため、この濃度は、表面だけでなく全体の架橋が要求されるような、例えば車や建築物の内張り用のマットの製造に適した条件であると考えられる<sup>3)</sup>。

さらに架橋度を上げる目的で、開始剤CBP

と同時に新たに架橋剤TACも添加したポリエチレン試料を用いてポリエチレンの融点前後での照射実験を行った。架橋反応は以下の機構で進行するものと考えられる。

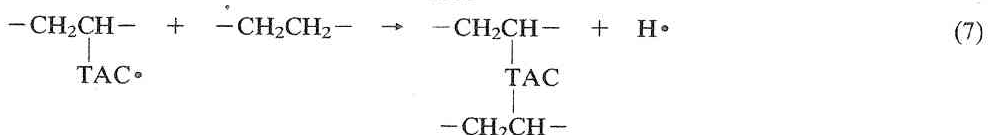
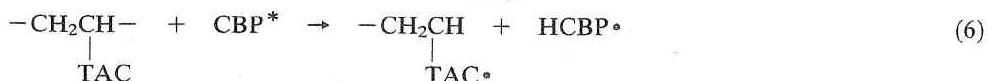
架橋剤TACは開始剤CBPだけの時(Eq.1~3)と異なる機構(Eq.4~7)で架橋を行うことが期待される化合物である<sup>5)</sup>。Fig. 5に示した実験結果はCBP濃度(0.1 %)を一定にし、架橋剤TACの濃度を0.01, 0.1および1.0 %としたときのゲル濃度で、横軸に照射時の試料温度をとっている。いずれの場合も全照射量450 J/gで試料の両面から照射した。架橋剤濃度が0.01および0.1 %では、架橋剤を添加しない場合とほぼ同じ架橋度しか得られず、架橋剤の効果が見られなかったが、濃度を1.0 %にすると、加熱時(110 °C~170 °C)の照射で架橋剤添加の効果が見られ、前者に比べて高い架橋度を得られた。CBP濃度0.1 %, TAC濃度1.0 %を含んだ試料を170 °Cに加熱してレーザーを照射すると、約60 %の架橋度を得られることがわかる。これは我々の実験で得られた最高の架橋度である。

#### (1) Crosslinking without Crosslinking Agent



(HCBP: the radical produced by hydrogen abstraction)

#### (2) Crosslinking with Crosslinking Agent(TAC)



なお、煩雑になるためFig. 5に示さなかったが、架橋剤濃度を2%とした場合は逆に架橋度が低下し、TAC濃度0.01%および0.1%のときとはほぼ同じ架橋度しか得られなかった。したがって、ポリエチレン層全体の架橋度をあげるにはTAC濃度は1%付近が最適と思われる。また、Fig. 5 (○)から照射温度170℃では架橋度が増加傾向にあるが、4節で述べるように加熱時の照射ではポリエチレン鎖の切断をともなう分解反応の可能性もあるため、170℃以上には加熱しなかった。Fig. 6には、CBP濃度0.1%、TAC濃度1.0%の試料(厚さ1.8 mm)に150℃で片面照射(照射量450 J/g)し、照射試料を表面から0.1 mmの厚さでスライスした各切片の架橋度を示す。架橋度は表面からの深さに対して、直線的に減少し、どの深さでも開始剤だけを添加した場合に比べて、高い架橋度が得られている。すなわち、TACはどの深さでも均等に架橋度を上げ、その結果、加熱時の照射においては高い総ゲル量が得られたと考えられる。

#### 4. 考察

試料に照射されたレーザー光が、試料表面でほとんど吸収される場合は表面だけの架橋となり、一部分吸収される場合は、残りは熱エネルギーへの変換を伴って内部に透過し、試料内部も架橋反応を受けることになる。加熱時(150℃)に照射した試料を表面からスライスした結果のFig. 4から、開始剤濃度0.1%では試料内部でも架橋反応が生じるが、開始剤の濃度が高い(1.0%)ときは、架橋反応は試料の表面だけで生じていることがわかる。すなわち、熔融ポリエチレンはレーザー光に対してかなり透明であるにもかかわらず開始剤濃度が高いときは照射したレーザー光は表面付近に含まれる開始剤によって吸収され、表面付近での架橋反応が促進されるためと考えられる。これは紫外線ランプによる照射とは異なり、レーザー光では高い照射強度が得られ、表面付近で高濃度の励起種が生じるためであろう。このように、開始剤濃度を高くするとレーザー照射の効果が現れ、表

面だけを架橋させる照射条件となる。

Fig. 1に示すスペクトルから分かるように、架橋剤TACは250 nm付近に吸収がなく、CBPを含んだ、あるいはCBPとTACを含んだポリエチレンシートの吸収はほぼCBPの吸収と一致し、250 nm付近に吸収極大が見られる。したがって、KrFエキシマレーザーをこれらの試料に照射するとCBPを開始剤とした架橋反応が進行すると考えられる。すなわち、前報で述べたように、レーザー光によって励起された開始剤(CBP<sup>\*</sup>)がポリエチレン鎖( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )から水素原子を引き抜き、生成したポリエチレン鎖ラジカルが架橋反応を生じると考えられる((1)~(3)式)。また、TACは容易に水素引き抜きがおこるアリール置換基( $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ )を3つ持つため、TACを添加した場合は励起CBPがTACからも水素原子を引き抜き、TACラジカルが生じる((4)式)。TACラジカルがポリエチレン鎖と反応してTAC置換ポリエチレン鎖が生成し、これがさらに水素引き抜きを受けて、ポリエチレン鎖上のTAC部分のラジカルが生じる((5), (6)式)。このTAC置換ポリエチレン鎖ラジカルがEq. 7で示したタイプの反応で架橋反応に寄与すると考えられる。

架橋剤TACの濃度が比較的低い場合はEq. 5の反応でTAC置換ポリエチレン鎖を生じて反応が終了する可能性があるため、Fig. 5に示した様に、架橋剤の効果が現われなかったと思われる。架橋剤を比較的高い濃度(1.0%)で添加した試料では、加熱時の照射で架橋剤の効果が現われ、前者に比べて高い架橋度が得られた。

以上、照射時の試料温度を変えたときの開始剤濃度、および同時に添加した架橋剤濃度がポリエチレンの架橋反応におよぼす効果を検討した結果、総ゲル量60%の架橋が達成できた。この結果は、レーザー照射によるポリエチレンの架橋反応を十分に実用化できることを示している。

しかし、ここで得られた架橋度は、報告されている他の方法<sup>5,6)</sup>と比較すると、若干低いものである。本実験では、実用化を考えてより簡

便に反応させる意味で、加熱時の照射を空気中で行った。文献(5)では酸素の影響による加熱時のポリエチレンの分解をおさえるために窒素気流中でランプによる紫外線照射を行っている。また、同様の実用化の観点からポリエチレン試料を直接ホットプレート上においたサンプルホルダー上で加熱し、照射温度は融解した試料に直接熱電対を差し込んで測定した。特に加熱時の照射では架橋と同時にポリエチレン鎖の切断を伴う分解反応も進行するので<sup>5)</sup>、分解反応をできるだけ抑えるために、部分的なオーバーヒートを防ぐ加熱方法を用いた方が良いと考えられる。現在、加熱装置の改良、照射雰囲気の影響を調べる照射実験を行っている。

## 5. まとめ

光反応開始剤や架橋剤を含んだポリエチレンにエキシマレーザー光を照射し、照射時の試料温度がポリエチレンの架橋反応におよぼす効果を調べた。

開始剤のみを含んだ試料を室温で照射すると30～35%の架橋度が得られたが<sup>3)</sup>、開始剤(0.1%)を含んだ試料、および開始剤(0.1%)と同時に新たに架橋剤(1.0%)も含んだ試料をポリエチレンの融点よりわずかに高い温度(150℃～170℃)で照射すると50～60%の架橋度が得られた。

これらの架橋度は他の方法<sup>5,6)</sup>で得られるよりもやや低いものであるが、本方法では、加熱時の照射においても、前報で報告した室温における照射と同様に、開始剤の濃度を選ぶことで試料表面からの深さに対する架橋度を容易にコ

ントロールできる。とくにCBP濃度が高い(1.0%)ときは、架橋剤を添加しなくても表面近傍(～0.1 mm)での架橋度を60%以上にすることができる。これは実用化を考えた場合、まず薄いポリエチレンシートで架橋し、その後発泡させることによって、全体的に60%以上架橋したポリエチレン発泡体を得られることを示している。とくに熱による成形が必要な自動車や建築物の内張り材では全体で60%程度架橋したポリエチレン発泡体が使われることを考えると、本研究で得られた結果は、エキシマレーザーによるポリエチレンの架橋が実用化可能であることを示すものである。

## 謝辞

本研究を遂行するに当たり、試料作製、レーザー照射、およびゲル量の測定に協力いただいた福井ミナセル(株)の平田英樹氏ならびに酒井化学工業(株)藤井仁氏に感謝致します。

## 参 考 文 献

- 1) 池田正幸, 藤岡知夫, 堀池靖浩, 丸尾大, 吉川省吾編: レーザプロセス技術ハンドブック(朝倉書店, 東京, 1992) p.332.
- 2) T. Majima and S. Arai: *J. Synthetic Organic Chemistry* 42 (1984) 912.
- 3) M. Ueda, F. Sakan, H. Tanaka, H. Fujii and K. Sakai: レーザー研究 21 (1993) 974.
- 4) 日新ハイボルテージ(株)社内資料91NHV-4625: 電子線利用技術の現状と将来 (1991) p.18.
- 5) Y. L. Chen and B. Ranby: *J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 27 (1989) 4051.
- 6) P. J. Henderson and A. J. Wallance: *Polymer* 27 (1989) 4051.